

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

铁掺杂 TiO_2 纳米管阵列对不锈钢的光生阴极保护

李 静 云 虹 林昌健*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 在含 FeSO_4 的 HF 、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ 、 $\text{NaF}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 通过电化学阳极氧化直接在纯钛表面制备 Fe 掺杂的 TiO_2 (Fe-TiO_2) 纳米管阵列. 应用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、X 射线光电子能谱(XPS)等手段对纳米管阵列的结构、形貌及化学组成进行表征. 利用光电化学测量研究 Fe-TiO_2 纳米管阵列在不同波长范围内的光电响应特性和光生阴极保护行为. 考察了温度、时间、掺杂含量等参数对 TiO_2 纳米管阵列的几何尺寸、形貌和光电性能的影响. 结果表明, Fe 掺杂可有效减缓 TiO_2 纳米管阵列载流子的复合, 窄化 TiO_2 带隙宽度, Fe-TiO_2 在 410- 650 nm 范围显示强吸收, 并使光谱响应扩展到波长大于 400 nm 的可见光区. 实验结果还表明, Fe-TiO_2 纳米管阵列对 316 不锈钢 (316L) 具有良好的光生阴极保护作用, 暗态下阴极保护作用可继续维持.

关键词: 阳极氧化; 氧化钛纳米管; Fe 掺杂; 光生阴极保护; 可见光; 机理

中图分类号: O646

The Fe-doped TiO_2 Nanotube Arrays as a Photoanode for Cathodic Protection of Stainless Steel

LI Jing YUN Hong LIN Chang-Jian*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: A highly ordered Fe-doped TiO_2 nanotube layer was fabricated by potentiostatic anodization of pure titanium in fluorinated electrolyte solutions containing iron ions. The structure and composition of the as-prepared TiO_2 nanotubes were characterized by SEM, XRD, UV-Vis, and XPS. The effects of temperature, time, dopant content on the morphologies, structure and photochemical properties of the TiO_2 nanotube arrays were investigated systematically. The performances of photogenerated cathodic protection and the photoelectrochemical response for the Fe-doped TiO_2 nanotube layers under illumination and dark conditions were evaluated through the electrochemical measurements. It was found that Fe ions in the TiO_2 nanotube arrays could suppress the recombination of photogenerated hole-electron. The Fe-doped TiO_2 nanotubes showed a stronger absorption in the 410- 650 nm range. The open-circuit potentials of 316L SS (stainless steel) coupled with the Fe-doped TiO_2 nanotubes layers shifted negatively under visible light irradiation ($\lambda > 400$ nm), and maintained negatively for a period even in dark condition. It was indicated that the Fe-doped TiO_2 nanotubes layers were able to create effectively a photogenerated cathodic protection for metals under regular sunlight conditions.

Key Words: Anodic oxidation; TiO_2 nanotube; Fe-doped; Photocathodic protection; Visible-light; Mechanism

TiO_2 是一种重要的无机半导体材料, 在光催化 剂、气敏传感器、太阳能电池、光生阴极保护等高科

Received: June 25, 2007; Revised: August 28, 2007; Published on Web: October 8, 2007.

* Corresponding author. Email: cjlin@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2189354.

国家自然科学基金(50571085)、国家科技部基础研究资助项目(2005CCA06700)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

技领域有着广阔的应用前景^[1-7]. 但由于 TiO_2 带隙较宽($E_g=3.0\text{--}3.2\text{ eV}$), 只吸收 $\lambda<387\text{ nm}$ 的紫外光, 而且光激发产生电子-空穴对易于复合, 导致光量子效率低, 太阳光谱中占绝大部分的可见光未能有效利用. 为了提高纳米 TiO_2 作为光阳极的光生阴极保护效应, 目前已报道不少相关的研究, 主要有使用掺杂 Sn(IV) ^[8]、 CeO_2 ^[9]、 WO_3 ^[10]、 CdS ^[11] 的纳米 TiO_2 复合膜以及 TiO_2 纳米管^[13]等研究对铜^[12]、304 不锈钢^[13]等的光生阴极保护作用. 金属(Fe 、 V 、 Mn 、 Co 、 Cr 、 Ni)^[14-18]及非金属(N 、 S 、 C 、 P)^[19,20]掺杂 TiO_2 作为可见光催化剂虽已有较多报道, 如采用溶胶-凝胶法和浸渍提拉法在玻璃衬底上制备 Fe^{3+} 掺杂的 TiO_2 薄膜^[21], 当 Fe^{3+} 的掺杂量约为 1.5% 时, 薄膜对可见光的吸收有所增强, 吸收光谱阈值红移了大约 30 nm; 其他研究结果也表明了 Fe^{3+} 的掺杂能有效增加 TiO_2 对可见光的吸收^[22-24]. 但对 TiO_2 纳米管阵列的掺杂处理及其光生阴极保护效应的研究还较少. TiO_2 纳米管比纳米粉体或薄膜有更大的比表面积^[25-28], 可表现出显著的尺寸效应和表面效应, TiO_2 纳米管的掺杂处理, 可望进一步强化光生阴极保护效应. 本文主要通过一种简单有效的电化学方法制备具有高度有序纳米结构的 TiO_2 纳米管阵列电极, 重点考察 Fe 掺杂 TiO_2 纳米管阵列在不同波长光的光照下对金属的光生阴极保护行为, 进一步探讨 TiO_2 半导体光生阴极保护作用机制.

1 实验部分

1.1 铁掺杂 TiO_2 纳米管的制备

选用工业纯钛板(纯度为 99%), 用金相砂纸磨抛到表面无划痕, 依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗. 室温下, 工业纯钛板为阳极, 铂为对电极, Fe 的掺杂是通过调节不同浓度的 FeSO_4 ($0.01\text{--}0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 分别在 $0.5\%(\text{w})\text{HF}$ 、 $0.15\%(\text{w})\text{HF}+1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.5\%(\text{w})\text{NaF}+0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中控制不同条件进行阳极氧化而实现的. 氧化过程始终施加磁力搅拌, 在 HF 电解液中阳极氧化 20 min, $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 中阳极氧化 2-4 h, $\text{NaF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 中阳极氧化 4 h, 取出样品立即用大量去离子水冲洗, 然后超声清洗、干燥, 在空气气氛中于 450-600 °C 下焙烧 2-3 h. 所用试剂均为分析纯.

1.2 TiO_2 纳米颗粒膜的制备

先采用本实验室经过改进后的方法制备 TiO_2 溶胶^[29]. 然后用水磨砂纸将钛板逐级打磨至表面无

划痕, 依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗. 采用浸渍-提拉法, 将钛板浸渍在 TiO_2 溶胶中约 1 min, 以 $0.5\text{--}1\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率匀速提拉, 在不锈钢基体表面构筑一层均匀的纳米膜, 自然干燥, 重复操作即可获得不同厚度的纳米膜.

1.3 铁掺杂 TiO_2 纳米管阵列的结构表征

采用 Philips 公司生产的 Panalytical Xpert PRO 粉末 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA) 测试纳米管薄膜的晶体结构; 用 LEO-1530 型场发射扫描电子显微镜(SEM)(德国 LEO 公司, 加速电压为 20 kV) 表征铁掺杂 TiO_2 纳米管的形貌; 使用美国 Physical Electronics 公司的 QUANTUM 2000 X 射线光电子能谱仪(单色化 AlK_{α} , 能量 1486.6 eV, 电压 15 kV; 功率 25 W; 束斑直径 100 μm , 光电子出射角 45°; 结合能以 $\text{C } 1s=284.5\text{ eV}$ 为基准) 进行 X 射线光电子能谱(XPS)的测量; 采用美国 Varian 公司生产的 Cary5000 型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR spectrophotometer)表征纳米膜层的光吸收特性.

1.4 TiO_2 纳米管阵列的光电特性及光生阴极保护测量

光电化学测试采用自行研制组装的光电化学联用系统, 光源为 LPX150 氙灯和 SBP300 光栅光谱仪(北京卓立汉光仪器公司), 斩波器, 5031 型双通道锁相放大仪, 263 型恒电位仪, 入射光波长选择 250-750 nm. 光电流响应性质测试选用 $\text{pH}=6.5$ 的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液和 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液为电解液. 两种电解池联用进行光电化学测试, 取 316L 不锈钢片($1\text{ cm}\times 2\text{ cm}$) 分别用水磨砂纸和 Al_2O_3 抛光粉机械打磨成镜面, 依次用丙酮、无水乙醇、三次蒸馏水超声清洗、干燥. 光生电解池以 2 mm 厚的石英玻璃作为入射光窗口, 窗口到膜电极表面的距离约为 6 cm, 可避免红外光的干扰, Pt 丝为辅助电极, Fe 掺杂 TiO_2 纳米管膜电极($1\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$)作为光生阳极, 通过导线与另一电解池中的 316L 不锈钢电极连接. 用于光生阴极保护测试的电解池为三电极系统, 不锈钢电极作为研究电极, 辅助电极和参比电极分别为 Pt 电极和饱和甘汞电极(SCE), 电解液为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}(\text{pH}=4.6)$. 采用 150 W 高压 Xe 灯作为光源, 通过调节电源电压或电流来调节灯的功率, 主要选择 300-700 nm 波长的紫外或可见光, 光强度约为 $1.20\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2 结果与讨论

2.1 铁掺杂纳米管阵列的形貌表征

图 1(a) 为纯钛在含 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 的 $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液体系中, 控制 20 V 直流电压下阳极氧化 3 h 所得的 TiO_2 纳米管阵列的正面 SEM 形貌图. 可以看出, 掺杂型 TiO_2 纳米管膜层具有明显的管状特征, 排列整齐有序, 尺寸均匀, 孔径约 $90\text{--}100 \text{ nm}$, 壁厚约 $23\text{--}25 \text{ nm}$. 图 1(b) 为钛表面 Fe 掺杂 TiO_2 纳米管膜层的侧面 SEM 图, 可以看出, 纳米管阵列上下尺寸基本一致, 膜层厚度(TiO_2 纳米管长度)约为 500 nm , 纳米管与钛基底之间是一层致密的阻挡层, 厚度约为 15 nm , 在阻挡层上部形成垂直于基体、均匀分布的 TiO_2 纳米管阵列, 阻挡层把钛基底和纳米管阵列隔开, 构成纳米管阵列膜/阻挡层/基体钛三层结构.

2.2 铁掺杂 TiO_2 纳米管阵列的 XRD 表征

图 2 是分别在 450 、 600 焙烧得到的钛表面铁掺杂 TiO_2 纳米管膜层的 XRD 图. 经过 450 热处理 2 h 后, 可观测到样品出现锐钛矿的(101)特征峰(图 2a), 经 600 热处理 2 h 后样品有明显金红石的(110)特征峰(图 2b), 表明经 600 焙烧的 TiO_2 纳米管膜层晶相为锐钛矿和金红石的混合相.

图 3 是钛板在含有不同浓度的 FeSO_4 ($0.01\text{--}0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 $0.15\%(\text{w})\text{HF}+1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中阳极氧化 4 h , 经过 450 焙烧后纳米管的 XRD 图. 由图可见, 所有 Fe 掺杂 TiO_2 纳米管样品的衍射峰(曲线 b-f)与相同实验条件下制备的纯 TiO_2 纳米管的各特征衍射峰(曲线 a)位置基本一致^[30,31], TiO_2 纳米管的结构基本不变. 由于 TiO_2 纳米管中 Fe 的掺杂量极低, 未观测到 Fe 的 XRD 特征谱峰.

2.3 Fe 掺杂 TiO_2 纳米管阵列的 XPS 表征

图 4 是在含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 的 $0.5\%(\text{w})\text{NaF}+$

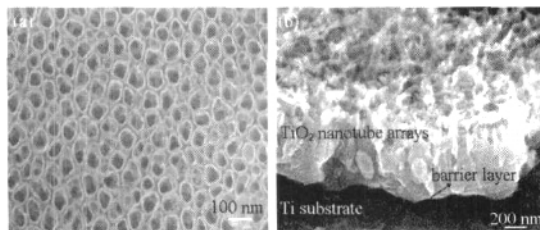


图 1 钛表面铁掺杂 TiO_2 纳米管阵列的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the Fe doped TiO_2 nanotubular arrays

a) in top view, b) cross-sectional image; the Fe doped TiO_2 nanotubular arrays prepared at 20 V anodization in $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ electrolytes for 3 h

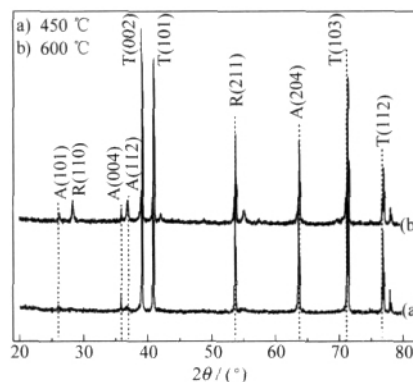


图 2 在空气中不同温度焙烧得到钛表面 TiO_2 纳米管膜层的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns for the TiO_2 nanotube layers prepared by anodization heat-treated in air at different temperatures

The peaks are annotated as A: anatase, R: rutile, T: Ti.

$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中阳极氧化 4 h 得到的 TiO_2 纳米管, 经 500 热处理所得膜层的 XPS 谱图. 图 4(a) 是 Fe- TiO_2 纳米管阵列膜的 XPS 全谱, 主要出现 $\text{Ti } 2\text{p}$ 、 $\text{Ti } 3\text{p}$ 、 $\text{Fe } 2\text{p}$ 、 $\text{C } 1\text{s}$ 、 $\text{O } 1\text{s}$ 的特征谱峰, 其中 $\text{C } 1\text{s}$ 是仪器校正用的杂质峰. $\text{Ti } 2\text{p}$ 谱峰结合能为 458.8 eV , 而 $\text{O } 1\text{s}$ 峰值处于典型的金属氧化物中氧元素的 529.8 eV 处^[32], 说明纳米管阵列膜主要以 TiO_2 形式存在. 纳米管膜表层 Fe 元素的原子分数约为 14.20% , 可见 Fe 掺杂主要集中在 TiO_2 纳米管的表层, 并且由于在阳极氧化和 500 热处理过程中, Fe^{2+} 被完全氧化为 Fe^{3+} , 并以铁氧化物的形式在纳米管表层富集^[33]. XPS 测量未发现膜层氟元素的存在.

XPS 谱图中结合能为 $711.0\text{--}711.8 \text{ eV}$ 和 $725.4\text{--}726.0 \text{ eV}$ 的谱峰应分别归属于 Fe^{3+} 离子的 $2\text{p}_{3/2}$ 和 $2\text{p}_{1/2}$ 的特征峰^[24]. 从图 4(b) 铁的 XPS 谱图可

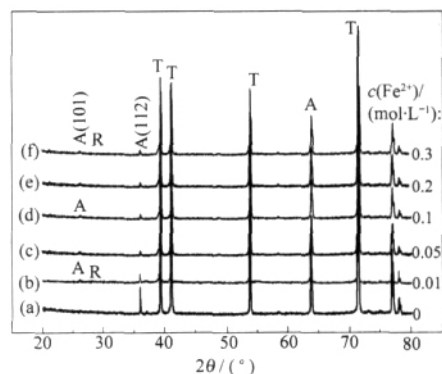


图 3 Fe- TiO_2 纳米管阵列的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of Fe doped TiO_2 nanotube arrays Fe-doped TiO_2 nanotubes layers on Ti substrate anodized in $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ electrolyte with different Fe^{2+} concentrations annealed at 450 for 4 h

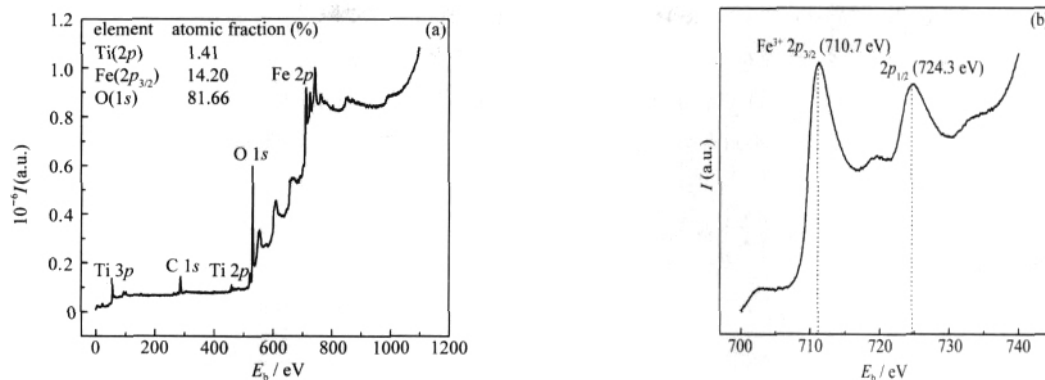


图4 Fe-TiO₂ 纳米管膜层的X射线光电子能谱图
Fig.4 XPS spectra of Fe doped TiO₂ nanotube arrays
(a) total spectrum; (b) high-resolution spectrum of the Fe 2p region

见,在结合能为710.7、724.3 eV处分别出现了Fe₂O₃的2p_{3/2}和2p_{1/2}的特征峰^[34].当一种较高价的金属离子取代晶体中的正离子时,形成施主缺陷,它的局域能级位于导带底之下的禁带之中;当一种较低价金属离子取代晶格中正离子时,形成受主缺陷,它的局域能级位于价带顶之上的禁带之中^[24].实验过程中,由于阳极氧化和焙烧过程均在空气气氛中进行,活泼的Fe²⁺离子易于失去外层活泼的3d价电子被氧化成为Fe³⁺离子,由于Fe³⁺(0.064 nm)和Ti⁴⁺(0.068 nm)的离子半径相近,低价的Fe³⁺可取代TiO₂晶格表面的Ti⁴⁺而进入晶格^[35],Fe³⁺成为受主杂质,使被取代的部分成为p型微区,该p型微区与TiO₂内核接触形成p-n结,在长波区p型光响应占优势^[36,37],从而使Fe掺杂的TiO₂纳米管阵列在光照时的吸收波长发生红移(见3.2节).

由此推断,在阳极氧化过程中,Fe元素以铁的氧化物或铁钛氧化物的形式形成并进入TiO₂半导

体晶格中,形成Fe—O—Ti键,产生新的掺杂能级,从而改变TiO₂半导体的带隙宽度.

3 光电化学测试

3.1 TiO₂ 纳米管的光电流谱测量

图5(a)为未掺杂Fe的TiO₂纳米管膜层的光电流谱.可以看出,所制备的锐钛矿型TiO₂纳米管阵列膜在350 nm波长(紫外光)附近有强烈的光吸收,并产生明显的光生电流,峰值光电流达1246.2 nA.图5(b)是分别在450、600℃焙烧后所得的Fe掺杂的TiO₂纳米管膜层的光电流谱.通过比较可明显看出,Fe掺杂的TiO₂纳米管膜层的光电流谱发生了显著的变化,450℃焙烧的样品在350 nm波长(紫外光)附近的光吸收峰宽度大为扩展,从放大图(插图)可见,在波长大于400 nm的可见光区出现新的光吸收峰,中心波长470 nm处仍有明显的光吸收.而600℃焙烧的样品在紫外光区的光生电流明显下降,

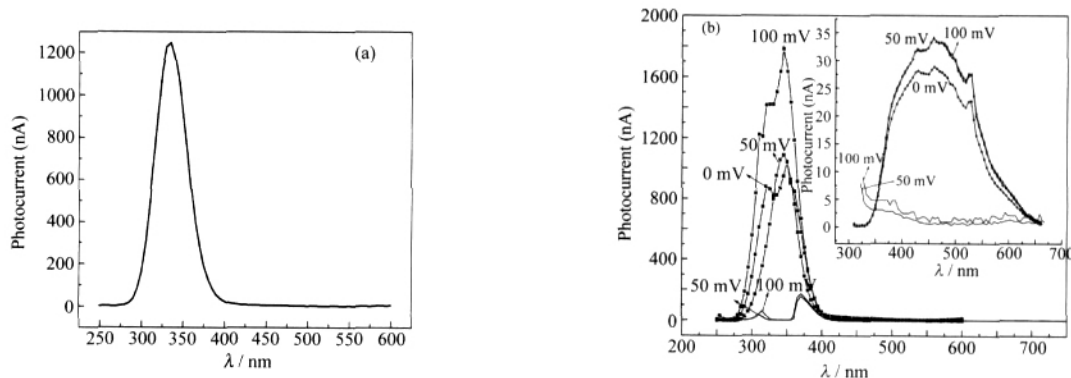


图5 未掺杂的TiO₂纳米管阵列光电流谱(a)及不同焙烧温度所得Fe-TiO₂纳米管阵列在外加不同偏压时的光电流谱(b)
Fig.5 Photocurrent spectra for the TiO₂-based nanotube without Fe doping (a), and with Fe doping at different annealed temperatures under different additional biases (b)

— — 450℃, ——— 600℃

光吸收峰宽度扩展, 分别在 325 nm 和 375 nm 处出现两个吸收峰, 但在可见光区没有光电流响应. 实验还发现, 外加偏压对 Fe 掺杂的 TiO_2 纳米管膜层的光电流响应强度有显著影响, 在 0-100 mV 的偏压下, 产生的光电流随电压的增大而增强.

金属离子掺杂可在半导体晶格中引入缺陷或改变结晶度, 并影响电子-空穴的复合. 合适含量的铁离子掺杂可同时捕获电子和空穴, 被捕获的电子和空穴应可被迁移到界面释放, 从而提高光电转换效率^[38]. Fe 属于过渡金属, 在掺杂过程中, 其活泼的 3d 轨道电子被激发迁移到 TiO_2 半导体能级的导带, 电子的迁移和电子在 Fe^{3+} 离子间的传输均有利于光生电子、空穴的捕获^[24], 减慢电子-空穴对(e^-h^+ 对)的复合速率, 同时 Fe 的取代型掺杂在禁带中形成缺陷能级, 窄化带隙宽度, 使得光吸收波长发生红移. 因此, Fe 的掺杂能够显著地改变 TiO_2 纳米管的光吸收性质, 将光生电流响应扩展至波长大于 400 nm 的可见光区, 并且 450 °C 热处理得到的锐铁矿型 Fe- TiO_2 纳米管阵列膜具有优于金红石晶型的可见光吸收特性, 这对实现可见光下纳米管阵列电极的光生阴极保护作用有重要意义.

3.2 TiO_2 纳米管的紫外-可见吸收光谱

图 6 是不同条件下制备的 TiO_2 纳米管阵列膜层的紫外-可见吸收光谱. 从图可看出, 与未掺杂的样品相比, 经 450 °C 热处理 2 h 后不同浓度 Fe 掺杂 TiO_2 纳米管膜层的最大吸收波长均发生红移, 在 400-650 nm 波长范围内出现明显的强吸收峰, 经计算带隙宽度 $E_g=2.1 \text{ eV}$ ^[25], 这是由于阳极氧化过程中

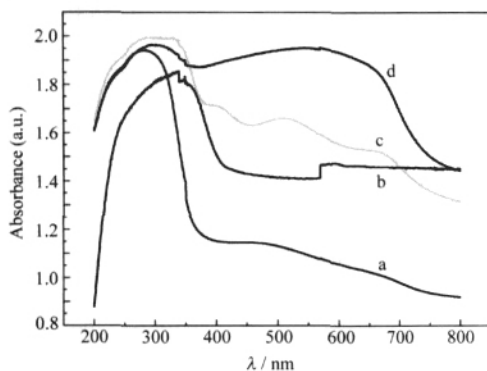


图 6 不同条件下制备的 Fe 掺杂 TiO_2 纳米管和未掺杂纳米管阵列膜层的紫外-可见吸收光谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of Fe doped TiO_2 nanotube layers and pure TiO_2 nanotube arrays

(a) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ - TiO_2 nanotubes calcined at 600 °C; (b) pure TiO_2 nanotubes calcined at 450 °C; (c) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ - TiO_2 nanotubes calcined at 450 °C; (d) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ - TiO_2 nanotubes calcined at 450 °C

Fe 离子在 TiO_2 纳米管表层的积聚, 形成 Fe_xTiO_y 化合物, 窄化了锐钛矿型 TiO_2 (3.2 eV)半导体的禁带宽度, 从而将氧化钛的最大吸收光谱扩展至可见光区^[39]. 而未掺杂的 TiO_2 纳米管膜最大吸收峰处于波长小于 380 nm 的紫外光区. 原因可能是: 1) Fe_2O_3 作为一种半导体材料, 具有较窄的禁带宽度($E_g=2.2 \text{ eV}$), 其吸收光谱与太阳光谱较为匹配, Fe^{3+} 掺杂使 TiO_2 价带位置向上移动, 而导带的位置不变^[40], 从而使 TiO_2 固溶体的吸收波长发生红移, 以致在较长的波长范围内有光响应; 2) Fe^{3+} 是具有全充满电子构型的过渡金属离子, 会使得捕获的电子容易释放出来, 形成浅势捕获, 从而延长了光生电子-空穴对的寿命, 提高了 TiO_2 的光活性. 则掺杂离子浓度增大, 光吸收能力增强.

此外, 经过 600 °C 热处理 2 h 的 Fe 掺杂 TiO_2 纳米管膜层在可见光区几乎没有吸收, 表明锐钛矿晶型的 Fe 掺杂 TiO_2 纳米管膜层比金红石晶型的具有更强的可见光吸收性能. 锐钛矿和金红石均属 TiO_2 正八面体结构, 区别在于八面体的畸变程度和相互间的连接方式不同, 这些晶格结构的差异导致不同的质量密度和电子能带结构, 进而引起不同的光电响应性质^[41]. 与金红石型 TiO_2 相比($E_g=3.0 \text{ eV}$), 锐钛矿型 TiO_2 ($E_g=3.2 \text{ eV}$)表面态活性中心较多, 对氧气有较强的吸附力, 因此具有更高的光活性.

3.3 光生阴极保护行为

图 7(A)是在光照射和暗态条件下, 当 316L 不锈钢电极耦接 Fe 掺杂的 TiO_2 纳米管膜电极时, 其光生电位(E_{ph})随时间的变化曲线. 结果表明, TiO_2 纳米管阵列膜电极作为光生阳极, 光照可使 316L 不锈钢电极的光生电位发生瞬态变化, 即当波长为 630 nm 可见光(曲线 a)照射在 TiO_2 纳米管膜时, 不锈钢开路电位较其自然腐蚀电位(-120 mV)瞬间负移了 140 mV 左右, 然后基本趋于稳定. 而在切断光源瞬间(即在暗态下), 光生电位基本稳定在一个很低的电位值, 并没有回升到 316L 不锈钢的自然腐蚀电位-0.12 V, 并可维持 2 h 以上, 表明 Fe 掺杂 TiO_2 纳米管作为光生阳极, 实现了对金属可见光光生阴极保护, 而且在暗态下仍有可能提供一定的阴极保护作用.

当 Fe- TiO_2 纳米管膜电极受到紫外光($\lambda=335 \text{ nm}$) (曲线 b)照射瞬间, 与其耦接的 316L 不锈钢电极的光生电位在几秒内从 -0.12 V 下降至 -0.28 V; 当切断光源(暗态)时, 光生电位随之迅速上升, 但上升的

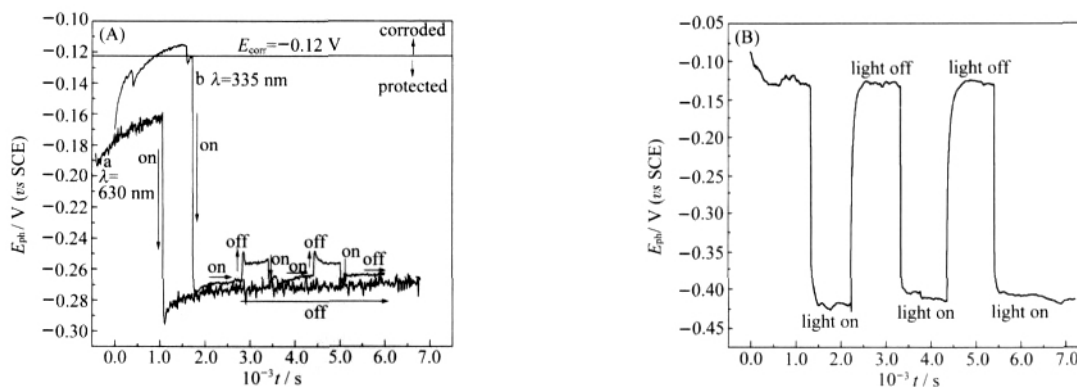
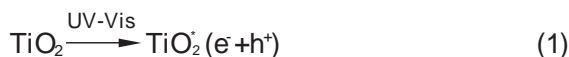


图 7 在光照和无光照条件下 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中 316L 不锈钢光生电位(OCP)随时间的变化曲线
 Fig.7 Open-circuit potential (OCP) of the 316 stainless steel (316L) coupled with the nano TiO₂ electrodes as a function of time response under light and dark conditions in the 0.5 mol·L⁻¹ NaCl
 (A) comparison of Fe doped TiO₂ nanotube electrode anodized in 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.15% (w) HF electrolyte under Vis (a: 630 nm) and UV (b: 335 nm) illumination respectively; (B) TiO₂/316L nano particle films under UV illumination and dark conditions

幅度很小(约 0.0229 mV·s⁻¹), 之后在暗态下光生电位仍可维持较长时间. 对两条曲线进行比较还可以看出, Fe-TiO₂ 纳米管膜层经过可见光照射后, 其耦合的 316L 的 E_{ph} 在暗态时更加稳定, 几乎没有回升, 这表明 Fe 的掺杂提高了可见光照射后持续的阴极保护效果.

图 7(B)是在紫外光照射下, 纳米 TiO₂/316L 颗粒膜电极作光阳极时其光生电位随时间的变化曲线. 从图中可以看出, 纳米 TiO₂ 膜有较强的光电效应, 316L 不锈钢的光生电位随着紫外光的开启与关闭呈阶跃式变化, 其光生电位的下降和上升几乎以同样的速率变化, 这说明尽管 TiO₂ 薄膜的光电性能具有较好的可重现性, 但在暗态条件下, 该 TiO₂ 薄膜不能满足光生阴极保护的要求. 比较图 7(A)和(B), 当关闭光源时, Fe-TiO₂ 纳米管阵列膜光生电位的回升速率及回升幅度明显小于纳米颗粒膜, 说明纳米管阵列在暗态下能继续起到有效的阴极保护作用. 可能的反应机理如下所示:



由于 TiO₂ 纳米管阵列膜比常规 TiO₂ 纳米颗粒膜有更大的有效的比表面积^[27], 可与电解液充分接触, 电子-空穴在 TiO₂ 纳米管管壁中传输距离短, 有利于提高光生电子-空穴到达电极/溶液界面的传递效率, 并发生对应的氧化-还原反应, 减少电子-空穴对在半导体的复合, 从而提高光量子产率^[42]. 由于 Fe 的掺杂, 可见光照射的瞬间, 在 TiO₂ 半导体带隙间引入新的能级^[11], 并且在高于费米能级和接

近导带的位置产生定域的捕获阱, 光生电子可被氧空穴有效截获, 很大程度上提高了 e⁻-h⁺ 的分离 (式 (2)). 此外, 掺杂形成的中间能带 Fe₂O₃ 或 Fe_xTi_yO 可吸收更多的光子(如式(3)所示, 其中 M=H 或 Na, x=1 或 2), 并在电势低于 O₂/·OH 的能带暂时储存能量^[9,19], 这些电子可在暗态时重新迁移到表面, 因此在暗态下能够使金属继续处于阴极保护状态.

4 结 论

采用电化学阳极氧化法, 在含 F⁻、Fe²⁺ 的水溶液中成功制备了厚度达 500 nm 的铁掺杂 TiO₂ 纳米管阵列膜层. XRD 研究表明, 氧化钛纳米管膜层经 450 °C 焙烧后为锐钛矿型, 而经 600 °C 焙烧后为锐钛矿和金红石的混合相. Fe-TiO₂ 纳米管阵列具有明显的可见光光电响应特性. 以 Fe-TiO₂ 纳米管膜电极为光阳极与 316L 不锈钢耦合, 在紫外光或固定波长的可见光照射下, 可使 316L 不锈钢受到良好光生阴极保护. 停止光照后, 光生电极电位仍可较长时间维持在 -0.28 ~ -0.30 V 范围, 低于不锈钢的自然腐蚀电位, 表明 Fe-TiO₂ 纳米管阵列在可见光和暗态下均具有一定的阴极保护作用.

References

- 1 Fujishima, A.; Honda, K. Nature, 1972, 238: 37
- 2 Choi, W.; Hong, S. J.; Chang, Y. S.; Cho, Y. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 3810
- 3 Wang, T. M.; Wang, H. Y.; Xu, P.; Zhao, X. C.; Liu, Y. L.; Chao, S. Thin Solid Films, 1998, 334: 103
- 4 Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 6382

- 5 Hager, H. E.; Belko, J. A. *Sens. Actuators*, 1985, 8: 161
- 6 Takeuchi, T. *Sens. Actuators*, 1988, 14: 109
- 7 Kajihara, K.; Yao, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1:1979
- 8 Subasri, R.; Shinohara, T. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5: 897
- 9 Subasri, R.; Deshpande, S.; Seal, S.; Shinohara, T. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, 9: B1
- 10 Tatsuma, T.; Saitoh, S.; Ohko, Y.; Fujishima, A. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 2838
- 11 Kim, J. C.; Choi, J.; Lee, Y. B.; Hong, J. H.; Lee, J. I.; Yang, J. W.; Lee, W. I.; Hur, N. H. *Chem. Commun.*, 2006, 48: 5024
- 12 Yuan, J.; Tsujikawa, S. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 3444
- 13 Li, H. Y.; Bai, X. D.; Ling, Y. H.; Li, J.; Zhang, D. L.; Wang, J. S. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, 9(5): B28
- 14 Jiang, H.; Gao, L. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, 77: 878
- 15 Wang, Y.; Cheng, H.; Hao, Y.; Ma, J.; Li, W.; Cai, S. *J. Mater. Sci.*, 1999, 34: 3721
- 16 Sonawane, R. S.; Kale, B. B.; Dongare, M. K. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85: 52
- 17 Jeon, M. S.; Yoon, W. S.; Joo, H. K.; Lee, T. K.; Lee, H. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 165: 209
- 18 Stir, M.; Traykova, T.; Nicula, R.; Burkel, E.; Baetz, C.; Knapp, M.; Lathe, C. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 2003, 199: 59
- 19 Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science*, 2001, 293: 269
- 20 Nakamura, R.; Nakato, Y. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 : 10617
- 21 Tang, H. J.; Zhang, M.; Cao, Z. J.; Ye, L. Y. *Glass & Enamel.*, 2003, 31(6): 20 [唐怀军, 张敏, 曹志军, 叶立媛. 玻璃与搪瓷, 2003, 31(6): 20]
- 22 Wang, X. H.; Li, J. G.; Kamiyama, H.; Moriyoshi, Y.; Ishigaki, T. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 6804
- 23 Wang, C. Y.; Bottcher, C.; Bahnemann, D. W.; Dohrmann, J. K. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13: 2322
- 24 Zhu, J. F.; Chen, F.; Zhang, J. L.; Chen, H. J.; Anpo, M. *Journal of Photochemistry A: Chemistry*, 2006, 180: 196
- 25 Park, J. H.; Kim, S.; Bard, A. J. *Nano Letters*, 2006, 6: 24
- 26 Yin, S.; Yamaki, H.; Komatsu, M.; Zhang, Q.; Wang, J.; Tang, Q.; Saito, F.; Sato, T. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13: 2996
- 27 Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Nano Letters*, 2006, 6: 218
- 28 Lai, Y. K.; Sun, L.; Chen, Y. C.; Zhuang, H. F.; Lin, C. J.; Chin, J. W. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(7): D123
- 29 Shen, G. X.; Chen, Y. C.; Lin, C. J. *Electrochemistry*, 2004, 10 (10): 65 [沈广霞, 陈艺聪, 林昌健. 电化学, 2004, 10(10): 65]
- 30 Chen, Q.; Zhou, W. Z.; Du, G. H.; Peng, L. M. *Adv. Mater.*, 2002, 14: 1208
- 31 Chen, Q.; Du, G. H.; Zhang, S.; Peng, L. M. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.*, 2002, 58: 587
- 32 Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp, 1992
- 33 Zhou, M. H.; Yu, J. G.; Cheng, B.; Yu, H. G. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 93: 159
- 34 Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E. *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*. Minnesoda: Physical Electronics, Inc Press, 1995: 62
- 35 Xu, X. G.; Ding, X.; Chen, Q.; Peng, L. M. *Physical Review B*, 2006, 73: 165403
- 36 Wang, Y. Q.; Cheng, H. M.; Ma, J. M. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 1999, 15(3) : 222 [王艳芹, 程虎民, 马季铭. 物理化学学报, 1999, 15(3): 222]
- 37 Pleskov, Y. V. *Photoelectrochemistry of solar energy conversion*. Trans. Zhang, T. G. Beijing: Science Press, 1994: 116 [光电化学 太阳能转换. 张天高译. 北京: 科学出版社, 1994: 116]
- 38 Terry, A. E.; Samia, A. M. K.; Paul, A. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8: 398
- 39 Kim, D. H.; Hong, H. S.; Kim, S. J.; Song, J. S.; Lee, K. S. *J. Alloys Compd.*, 2004, 375: 259
- 40 Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98 (51): 13669
- 41 Fan, C. Z.; Xiao, J. P.; Ding, Y. W. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46: 265 [范崇政, 肖建平, 丁延伟. 科学通报, 2001, 46: 265]
- 42 Shankar, K.; Paulose, M.; Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, 38: 3543